

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-120345

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 9/08		E		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/44				

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-76851

(22)出願日 平成7年(1995)3月31日

(31)優先権主張番号 特願平6-198610

(32)優先日 平6(1994)8月23日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 川上 哲

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 高橋 明彦

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 朝日 均

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

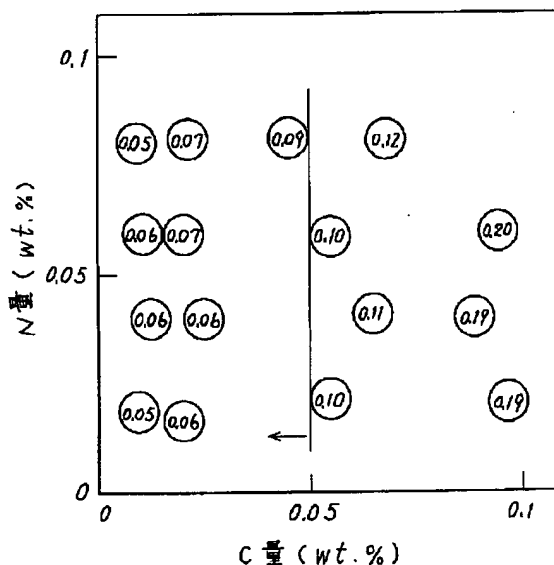
(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 耐CO₂腐食特性に優れ、耐硫化物応力割れ性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管。

【構成】 重量%で、C:0.005~0.05、Si≤0.50、Mn≤1.0、P≤0.03、S≤0.01、Cr:11~17、Ni:2.4~6、Cu:0.2~4、Mo:0.5~3、Al≤0.06、N:0.01~0.1を含有し、かつ、 $Ni_{eq}=40\cdot C+34\cdot N+Ni+0.3\cdot Cu-1.1\cdot Cr-1.8\cdot Mo\geq-10.5$ を満足し、残部が実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理する、耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、
 Si ≤ 0.50%、
 Mn ≤ 1.0%、
 P ≤ 0.03%、
 S ≤ 0.01%、
 Cr : 11~17%、
 Ni : 2.4~6%、
 Cu : 0.2~4%、
 Mo : 0.5~3%、
 Al ≤ 0.06%、
 N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、
 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$
 を満足し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項2】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、
 Si ≤ 0.50%、
 Mn ≤ 1.0%、
 P ≤ 0.03%、
 S ≤ 0.01%、
 Cr : 11~17%、
 Ni : 2.4~6%、
 Cu : 0.2~4%、
 Mo : 0.5~3%、
 Al ≤ 0.06%、
 N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、
 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$
 を満足し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点~Ac₃変態点の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項3】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、
 Si ≤ 0.50%、
 Mn ≤ 1.0%、
 P ≤ 0.03%、
 S ≤ 0.01%、
 Cr : 11~17%、
 Ni : 2.4~6%、
 Cu : 0.2~4%、

2

Mo : 0.5~3%、
 Al ≤ 0.06%、
 N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、
 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$
 を満足し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項4】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、
 Si ≤ 0.50%、
 Mn ≤ 1.0%、
 P ≤ 0.03%、
 S ≤ 0.01%、
 Cr : 11~17%、
 Ni : 2.4~6%、
 Cu : 0.2~4%、
 Mo : 0.5~3%、
 Al ≤ 0.06%、
 N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、
 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$
 を満足し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac₁変態点~Ac₃変態点の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項5】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、
 Si ≤ 0.50%、
 Mn ≤ 1.0%、
 P ≤ 0.03%、
 S ≤ 0.01%、
 Cr : 11~17%、
 Ni : 2.4~6%、
 Cu : 0.2~4%、
 Mo : 0.5~3%、
 Al ≤ 0.06%、
 N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、
 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$
 を満足しさらに、

3

Ca, Mg, REMの1種または2種以上を0.001~0.1%含有し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項6】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、

Si ≤ 0.50%、

Mn ≤ 1.0%、

P ≤ 0.03%、

S ≤ 0.01%、

Cr : 11~17%、

Ni : 2.4~6%、

Cu : 0.2~4%、

Mo : 0.5~3%、

Al ≤ 0.06%、

N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、

$Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$

を満足しさらに、

Ca, Mg, REMの1種または2種以上を0.001~0.1%含有し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点~Ac₃変態点の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項7】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、

Si ≤ 0.50%、

Mn ≤ 1.0%、

P ≤ 0.03%、

S ≤ 0.01%、

Cr : 11~17%、

Ni : 2.4~6%、

Cu : 0.2~4%、

Mo : 0.5~3%、

Al ≤ 0.06%、

N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、

$Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$

を満足しさらに、

Ca, Mg, REMの1種または2種以上を0.001~0.1%含有し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し

4

処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【請求項8】 重量%で、

C : 0.005~0.05%、

Si ≤ 0.50%、

Mn ≤ 1.0%、

P ≤ 0.03%、

S ≤ 0.01%、

Cr : 11~17%、

10 Ni : 2.4~6%、

Cu : 0.2~4%、

Mo : 0.5~3%、

Al ≤ 0.06%、

N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、

$Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$

を満足しさらに、

Ca, Mg, REMの1種または2種以上を0.001~0.1%含有し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac₁変態点~Ac₃変態点の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、しかる後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】本発明は耐CO₂腐食特性に優れ、耐硫化物応力割れ性（以下、耐SSC性という。SSC; Sulfide Stress Cracking）を有する高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、CO₂を多量に含むガスを生産するガス井の開発や2次回収のためのCO₂インジェクションが広く行われるようになっている。このような環境では鋼管の腐食が激しいため耐CO₂腐食特性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管が多く使用されている。

40 【0003】特に、耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼として、特公昭59-15977号公報、特公昭59-15978号公報などの鋼が開示されている。これらの鋼は従来鋼であるAISI type 410, type 420などと比べてC含有量を低く制限しているためCr炭化物の析出量が少なく、耐食性に有効な固溶Cr量を確保できることから耐食性の向上が可能であるとされている。

50 【0004】また、特公平6-43626号公報にはN

1, Mo添加により、特開平2-217444号公報および特開平2-247360号公報にはCuと選択元素としてNi, Mo添加によりさらにCO₂環境での耐食性ならびに耐SSC性の向上を狙った鋼が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭59-15977号公報および特公昭59-15978号公報に開示されているように、マルテンサイト系ステンレス鋼においてCならびにNの添加量をいずれも著しく低下させると、鋼塊加熱時にオーステナイト相（以下、 γ 相という。）中に δ -フェライト相（以下、 δ 相という。）が生成しやすくなり熱間加工性が著しく低下するという難点をもつ。両公報ともNbを必須元素として添加し熱間加工性低下の防止を図っているものの、特に、加工条件が過酷な継目無鋼管圧延工程においてこの δ 相が γ 相中に混在すると、割れやきずが多発して歩留低下によるコストアップを避けることは困難であった。

【0006】また、この δ 相と熱間加工性の関係については特公平3-60904号公報に開示されており δ_{1200} なる成分式で計算される1200℃でのフェライト量の値が40%以下の鋼は継目無鋼管圧延工程においてきずや割れが発生しないと記載されている。しかし、実際には δ_{1200} が10~20%と計算される鋼における熱間加工時の δ 相分率は20%程度であり、このような分率の δ 相を含む場合には、Proceedings of the conference on "Deformation under hot working conditions", The Iron and Steel Institute, p.135(1968)に述べられているように熱間加工性は最も低くなることが従来より知られている。したがって、本式を満足する成分組成を有する鋼の中には継目無鋼管圧延工程に耐えられない材料も多く含まれることは明らかであり、本式をその素材の成分設定に汎用的に使用することは困難であった。

【0007】次に、耐CO₂腐食特性、耐SSC特性の点については、特開平2-217444号公報および特開平2-247360号公報に、Cu添加低C鋼をベースにNi, Mo, W等を選択添加すると、180℃ないし200℃までの耐CO₂腐食特性と、耐SSC性が良好であると述べられているが、H₂Sを含む環境では耐破断力はあるも“毛割れ”あるいは“fissures”と呼ばれる微小割れが発生しやすく安定した割れ抵抗性が得られなかった。また、耐CO₂腐食特性と耐SSC性はNi, Mo等の添加によって向上する傾向はあるものの、これを安定させて改善させるに必要な添加バランスについては明らかにされていなかった。

【0008】従って、これまでは180℃以上のCO₂を含む環境における耐食性と、H₂Sを含む環境における割れ抵抗性（耐SSC性、耐微小割れ抵抗性等）とを兼ね備えたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の

製造は困難であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは多くの実験結果から、耐CO₂腐食特性はCを低減化し必要量のCr, Ni, Cuを添加しておけば維持されること、特に、180~200℃において十分な耐CO₂腐食特性を有するには、CuまたはNiの単独添加あるいはMoとの複合添加では効果が不足であり、Cu, Niを複合添加することが必須であることを見出した。さらに、耐SSC性は割れ抵抗性を示す組織制御を行い、かつ必要量のCr, Cu, NiにMoを最適量添加すれば向上することを知見した。

【0010】また、良好な熱間加工性はP, Sなどを低減化し、かつ場合によってはCa, Mg, REMの1種もしくは2種以上を添加して、介在物の数を減らすこととその形態制御を行うこと、さらにはC, N, Ni, Cu, Cr, Moの添加バランスを制限し変形抵抗の異なる異相の相分率および形状を制御するような冶金的操作を行うことにより達成できることを知見した。

【0011】特に、本発明者らはまず耐CO₂腐食特性におよぼすC, Nの効果に着目し次のような知見を得た。図1に、ベース成分を3.2%Ni-13.1%Cr-0.6%Mo鋼としてC, N含有量を変えた場合の腐食速度(C. R.)を示す。図1において、C. R.は4MPaのCO₂と平衡した180℃の人工海水中における年間の腐食速度(○中の数字で示す。単位はmm/y)であり、C. R. < 0.1mm/yであれば十分な耐食性を有すると評価できる。この図より、耐CO₂腐食特性はN量によらず、C量が0.05%を超えると急激に上昇し耐食性を有さなくなることがわかる。

【0012】また、マルテンサイト系ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす添加元素の影響を調べた結果を図2に示す。図2中のR. A.は1250℃に加熱した試料を900℃で歪速度3 sec⁻¹の条件にて単軸引張変形したときの絞り率(R. A.)である。R. A. ≥ 70%となれば熱間変形能は良好であると言え、この条件を満足するためには、 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\%$ - 1.8 · Mo% (各元素の単位はwt. %)で整理した成分式の値が-10.5以上となる必要があることがわかる。熱間加工時の組織観察により、 $Ni_{eq} \geq -10.5$ となれば熱間加工時の相が γ 単相となるために熱間加工性が良好であることが明かとなり、この Ni_{eq} 式により熱間加工性が予測できることを知見した。

【0013】また、図3に0.03%C-4.1%Ni-12.4%Cr-1.6%Moをベースとする鋼の180℃のCO₂環境におけるC. R.ならびに900℃でのR. A.におよぼすCu添加量の影響を示す。Ni, Mo単独では耐食性は十分ではないが、Cuを添加すると腐食に対する抵抗性を示す表面皮膜が安定となる

7

ために全面腐食特性は著しく向上し、0.2%以上の添加によりC. R. < 0.1mm/yとなることがわかる。一方、Cuが増加するとCuの粒界偏析量が増加し粒界強度が低下するために熱間加工性は低下し、900℃でのR. A. $\geq 70\%$ をもたらすCu添加量は4%以下であることが読み取れる。

【0014】次に、図4に25℃、4MPaのCO₂を含む環境における2%Cu-4%Ni-12.5%Cr鋼の割れ感受性におよぼすH₂S分圧、Mo量の影響を示す。このときの試験溶液には人工海水を用いている。Ni, Cuのみ、または0.5%未満のMoを含有する鋼においてはSSCもしくは微小割れが発生するが、Mo含有量が0.5%以上になると割れが発生しなくなることが明らかである。Ni, Cuの複合添加により、全面腐食が抑制されてトータルの水素侵入量は低下しSSCの発生は抑制されるが、それだけでは局部腐食とそれに伴う微小割れの発生を抑制するまでにはいたらない。これにさらにMoを添加すれば局部腐食の発生も抑えられるために、図に示すようなSSCおよび微小割れに対する抵抗性を向上させることが可能となることは明らかである。

【0015】本発明は以上に述べた知見を組み合わせる構成したものである。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。重量%で、C : 0.005~0.05%、Si \leq 0.50%、Mn \leq 1.0%、

P \leq 0.03%、S \leq 0.01%、

Cr : 11~17%、Ni : 2.4~6%、

Cu : 0.2~4%、Mo : 0.5~3%、

Al \leq 0.06%、N : 0.01~0.1%を含有し、かつ、 $Ni_{eq} = 40 \cdot C\% + 34 \cdot N\% + Ni\% + 0.3 \cdot Cu\% - 1.1 \cdot Cr\% - 1.8 \cdot Mo\% \geq -10.5$ を満足し、さらに必要に応じて、Ca, Mg, REMの1種もしくは2種以上を0.001~0.1%含有し、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を熱間加工し室温まで空冷以上の速度で冷却した後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理するか、あるいは、熱間加工後室温まで空冷以上の速度で冷却した後、必要に応じてAc₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却する熱処理と、Ac₁変態点~Ac₃変態点の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却する熱処理の一方または両方を施した後、Ac₁変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼継目無鋼管の製造法である。

【0016】以下に本発明について詳細に説明する。まず、鋼成分の限定理由について述べる。CはCr炭化物などを形成し耐食性を劣化させる元素であるが、典型的なオーステナイト形成元素であり、熱間加工温度域である900~1250℃で δ 相の発生を抑制する効果があ

8

るために0.005%以上添加する。ただし、0.05%を超える量を添加するとCr炭化物などの炭化物が多量に析出してCr欠乏層を形成するために耐CO₂腐食特性が低下し、また熱処理時に粒界に炭化物が析出しやすくなり粒界強度が低下するために耐硫化物応力割れ性が著しく低下する。したがって、C含有量は0.05%以下とした。耐食性および熱間加工性のバランスを考慮すると、望ましい添加範囲は0.01~0.03%である。

10 【0017】Siは製鋼上脱酸材として添加され残有されたものであえて添加する元素ではない。Siが鋼の中に0.50%を超えて含有されると靱性および耐SSC性の低下をもたらすために、添加量を0.50%以下とした。酸化物の生成量を低減し安定した靱性を得るには、0.20%以下の添加が望ましい。

20 【0018】Mnは介在物を形成し腐食環境下で割れ抵抗性を損なう元素であるが、 γ 相を安定化するために有用な成分であるために0.1%以上添加する。ただし、1.0%を超えて添加すると多量の介在物を形成するために、腐食環境下での割れ抵抗性と靱性が低下する。したがって、Mnの含有量は1.0%以下とした。より高い耐SSC性、靱性を得るのに望ましい添加量は0.6%以下である。

30 【0019】Pは鋼中に不純物として混入し、粒界に偏析して粒界強度を弱め、熱間加工性および耐SSC性を低下させるのであえて添加しない。ただし、製鋼工程でのコストも考慮して添加量を0.03%以下とした。より安定した製造性、耐SSC性を得るには0.01%以下の添加が望ましい。Sは硫化物として低融点の介在物を形成し粒界液化割れを助長し熱間加工性を低下させるため、できるだけ少ない方が望ましい。製造コストの点を考慮してその上限を0.01%とした。より高い製造性を得るには0.003%以下の添加が望ましい。

40 【0020】Crは本発明の目的とする耐CO₂腐食性を付与し、ステンレス鋼として腐食性を有するためには、11%以上の含有が必要である。しかし、17%を超えて添加すると δ 相が生成しやすくなるために、その限定範囲を11~17%とした。耐食性と相バランスとの関係より、望ましい添加量の範囲は11~15%である。

50 【0021】NiはCr含有鋼においては耐食性を向上させる効果がある。しかも、強力なオーステナイト形成元素であり、高温加熱時に δ 相の生成を抑制するうえ、その形状を細く短くし熱間加工時に δ 相内部に形成されるクラックの成長を抑える効果があることから、熱間加工性を向上させる効果も有する。ただし、N : 0.02%の場合にNi : 2.4%以下の添加ではそれらの効果を示さず、また、6%を超えて添加するとAc₁点が非常に低くなり調質が困難になることと、残留 γ 相が形成されて強度・靱性を損なうことから、その添加範囲を

2. 4~6%に限定した。

【0022】CuはNiと複合添加した場合にのみCO₂環境での腐食速度を低下させる効果がある。したがって、Ni、Cuは必ず同時に添加する。また、オーステナイト安定化元素でありAc₁変態点を低下させないという利点も有する。ただし、図3により示したように含有量が0.2%未満では耐食性向上効果が十分でないこと、4%を超えると加熱時に粒界に過剰に偏析して粒界強度を低下させるために熱間加工性の低下をもたらすことから、添加量を0.2~4%の範囲に限定した。20

【0023】AlはSiと同様に脱酸剤として添加され残有されたもので、0.06%を超えて添加するとAlNが多数形成されて著しく靱性が低下する。したがって、添加量の上限を0.06%とした。Nは耐食性に対し無害であるうえに、Cと同様に典型的なオーステナイト形成元素であり、熱間加工温度域である900~1250℃でδ相の形成を抑える効果がある。特にその効果はN≧0.01%で現れるので添加量の下限を0.01%とした。また、通常の溶製工程では0.1%以上の添加は困難であることと、鑄造欠陥が多くなり熱間加工時の割れが多発することから、Nの添加量の範囲を0.01~0.1%とした。

【0024】Moは耐孔食性を向上させるのに有効な元素であり、H₂Sを含む環境において割れ感受性を低下させる効果があることから添加元素として必須である。ただし、図3の割れ感受性におよぼすMo量の影響でべたように0.5%未満の添加では改善効果が小さい。また、Mo単独では全面腐食特性は改善されないことから、Cu、Niとの複合添加が必要である。さらに、3%を超えて添加しても上記効果は改善されないこと、強力なフェライト安定化元素であり3%を超える添加によりδ相を生成しやすくなることから、限定範囲を0.5~3%とした。

【0025】Ca、Mg、REMはいずれもSによる熱間加工性低下を抑制するものであり、必要に応じて添加する。それぞれ0.001%以下ではその効果は発揮されず、0.1%以上を添加してもその効果は飽和するため、添加すべき適正範囲をそれぞれ0.001~0.1%とした。

【0026】次に、熱処理条件の限定理由について述べる。上記成分系の鋼を、熱間圧延後空冷以上の速度で室温まで冷却するとマルテンサイト変態が生じ、マルテンサイト単相組織となる。このときの冷却速度が空冷よりも遅いと冷却時にCr炭化物が結晶粒界に粗大に析出し、その後の熱処理工程においても十分に溶解せず残存して耐食性、靱性等の特性に悪影響をおよぼすため冷却速度は空冷以上とした。

【0027】このマルテンサイト組織中の残留応力を回復により消滅させ、過飽和炭素原子を炭化物として析出させることによって、靱性・延性を高め、所望の強度を得るために焼戻し処理を施す。特に、本鋼においては焼戻し時のCuクラスターおよびMo炭化物等の析出により油井管のグレードでAPI-C95級（規格最低降伏応力；66.8kgf/mm²）以上の高強度に調質できる一方、Ni含有鋼特有の高い靱性が得られる。この焼戻し処理において、Ac₁変態点以上の温度に加熱すると逆変態が生じて耐SSC性ならびに靱性が著しく低下するために、焼戻し処理はAc₁変態点以下の温度にて行う。

【0028】本鋼は上記のように熱間圧延し室温まで自然放冷した後に焼戻し処理を施すのみで所望の耐SSC性、靱性を得られるが、さらに優れた特性を得るには、焼戻し処理を施す前にオーステナイト域加熱処理と2相域加熱処理のいずれか一方または両方を施せば良い。

【0029】まず、オーステナイト域加熱処理条件について述べる。本処理は結晶粒度を揃え強度・靱性バランスをさらに向上させる目的で行う。本鋼を熱間処理した後室温まで冷却しマルテンサイト組織を呈する鋼をオーステナイト温度域まで加熱する。この時の加熱温度は、Cr含有ステンレス鋼のγループ内において、炭化物が完全に固溶せず結晶粒の粗大化が生じない温度を上限とし、また、オーステナイト相が安定となる最低の温度を下限とした。すなわち、Ac₃変態点+200℃を超えた温度に加熱すると炭化物が完全に固溶するために、結晶粒の粗大化が生じ靱性が低下する。また、Ac₃変態点+10℃未満の低い温度に加熱した場合には、オーステナイト相が安定化せず、安定した強度を得ることが困難となる。したがって、加熱処理温度はAc₃変態点+10℃~Ac₃変態点+200℃とした。また、この加熱後の冷却速度が空冷よりも遅いと粒界に炭化物が析出し、靱性低下が生じるために空冷以上の冷却速度に限定した。

【0030】次に2相域加熱処理条件について述べる。2相域加熱処理を行う目的は、鋼を1回の焼戻し処理では得られない比較的低い強度に調質することである。本鋼をAc₁変態点~Ac₃変態点の温度範囲に加熱すると、CuクラスターおよびMo炭化物は過時効となって析出硬化能は低減することと、逆変態オーステナイト相へのCの濃縮が生じ、引き続き行う焼戻し処理時に粗大なCr炭化物が析出するために低強度への調質が可能となる。本処理を用いてC95級以下の強度に調質することにより、鋼にさらに優れた靱性、耐SSC性を付与することが可能となる。以上のような本発明法により製造された鋼管は、耐CO₂腐食特性・耐SSC性、さらには靱性に優れている。

【0031】

【実施例】まず、表1に示される化学成分の鋼を通常の

溶製工程にて鋳造した後、熱間圧延により鋼管を製造した。まず、圧延ままの鋼管の表面を観察し疵などの表面欠陥の発生の有無を調査した。次に、同じ鋼に熱処理を施して、強度、靱性、耐CO₂腐食性、耐SSC性を調査した。各鋼を圧延したときの表面欠陥の有無、および熱処理条件と強度などの材質特性の調査結果を表2に示す。

【0032】靱性については2mmのVノッチを有する試験片を用いて測定した-40℃でのシャルピー衝撃吸収エネルギーの値(vE₄₀;単位J)により評価した。10

耐CO₂腐食特性は40気圧のCO₂と平衡した180*

*℃の人工海水中での腐食速度で評価した。腐食速度が0.1mm/年以下であれば耐食性を有すると見なせる。耐SSC性は丸棒引張試験片を25℃の5%NaCl溶液中に1気圧の90%CO₂+10%H₂Sガスを飽和した腐食環境中で単軸引張応力を加え、720時間で破壊が生じない最大初期応力(σ_{10})と降伏応力(YS)の比(Rs値= σ_{10}/YS)を求めた。Rs \geq 0.8であれば優れた特性であるといえる。また、本発明法の鋼ではいずれも、微小割れもなく良好な結果が得られた。

【0033】

【表1】

No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	Others	Ni _{eq}	
1	0.032	0.20	0.42	0.009	0.002	1.4	3.8	12.7	1.47	0.02	0.048	REM;0.0050, Ca:0.0043	-9.68	発明法
2	0.042	0.44	0.65	0.010	0.004	0.9	2.8	13.8	0.77	0.01	0.058	Ca:0.0035	-9.84	発明法
3	0.029	0.11	0.58	0.007	0.001	3.6	4.0	13.8	1.28	0.02	0.039	Mg:0.0108	-9.70	発明法
4	0.018	0.09	0.59	0.008	0.004	2.3	4.5	15.4	0.86	0.01	0.080	—	-9.86	発明法
5	0.023	0.15	0.48	0.011	0.005	2.8	3.8	13.6	1.33	0.02	0.054	Ca:0.0070, REM:0.0110, Mg:0.0010	-9.99	発明法
6	0.021	0.23	0.39	0.004	0.002	2.1	4.8	12.8	1.73	0.01	0.016	—	-10.38	発明法
7	0.036	0.30	0.78	0.021	0.002	0.4	5.4	12.1	2.58	0.04	0.033	—	-9.84	発明法
8	0.027	0.26	0.55	0.015	0.001	3.8	4.2	14.0	1.34	0.05	0.044	Mg:0.0134	-9.90	発明法
9	0.023	0.35	0.48	0.011	0.002	1.8	4.1	12.2	1.54	0.04	0.067	REM:0.0096	-8.35	発明法
10	0.018	0.25	0.68	0.011	0.002	1.6	4.3	12.5	1.54	0.04	0.017	Ca:0.0045	-10.44	発明法
11	0.032	0.23	0.76	0.009	0.003	1.4	2.8	14.5	0.87	0.03	0.075	REM:0.0064, Ca:0.0033	-8.07	比較法
12	0.034	0.29	0.62	0.008	0.002	0	4.1	12.8	1.05	0.01	0.065	Mg:0.0096	-8.30	比較法
13	0.003	0.22	0.57	0.012	0.001	0.5	3.7	14.8	0.50	0.02	0.033	Ca:0.0088	-12.09	比較法
14	0.019	0.33	0.69	0.022	0.043	1.6	4.4	13.5	1.83	0.03	0.064	—	-9.97	比較法

【0034】

30 【表2】

	鋼No.	熱間加工時の表面 腐食の有無	オーステナイト 化温度 (°C)	2相域加熱 温度 (°C)	焼戻し温度 (°C)	YS (MPa)	TS (MPa)	vE ₄₀ (J)	CO ₂ 腐食速度 (mm/y)	R _s
発明法	1	無	—	—	580	821	801	186	0.05	0.8
発明法	1	無	870	—	600	785	890	198	0.05	0.9
発明法	1	無	—	680	600	681	809	221	0.06	1.0
発明法	2	無	910	—	645	696	801	200	0.08	0.8
発明法	2	無	920	720	680	618	743	209	0.08	0.9
発明法	3	無	860	—	590	790	876	185	0.03	0.8
発明法	3	無	940	—	590	785	889	173	0.04	0.9
発明法	4	無	830	650	605	747	891	207	0.04	0.8
発明法	5	無	850	—	630	802	878	196	0.04	0.8
発明法	6	無	—	650	600	751	891	183	0.03	0.9
発明法	6	無	900	680	620	701	865	229	0.03	1.0
発明法	7	無	—	680	630	738	834	202	0.06	1.0
発明法	8	無	850	640	600	739	840	189	0.02	0.8
発明法	9	無	—	—	620	803	883	177	0.04	0.9
発明法	9	無	—	660	600	743	831	211	0.05	1.0
発明法	9	無	840	850	590	731	810	228	0.05	1.0
発明法	10	無	—	660	620	675	823	236	0.05	1.0
比較法	1	無	1250	—	570	851	837	75	0.06	0.5
比較法	11	無	920	700	650	691	787	157	0.29	0.5
比較法	12	無	860	—	590	828	915	165	0.22	0.7
比較法	13	有	900	640	600	689	771	141	0.06	0.7
比較法	14	有	—	670	680	716	833	132	0.08	0.7

【0035】表2の結果より、本発明法により製造された鋼は、良好な製管性、耐CO₂腐食性、耐SSC性および高靱性を示すのに対し、本発明の範囲から外れた比較法ではいずれかの特性が劣っていることが明らかである。

【0036】

【発明の効果】本発明によって、CO₂やH₂Sを含むガス井など厳しい環境下で使用できる耐CO₂腐食性に優れ、かつH₂Sを含む環境において優れた割れ抵抗性を有する、耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス

鋼継目無鋼管を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

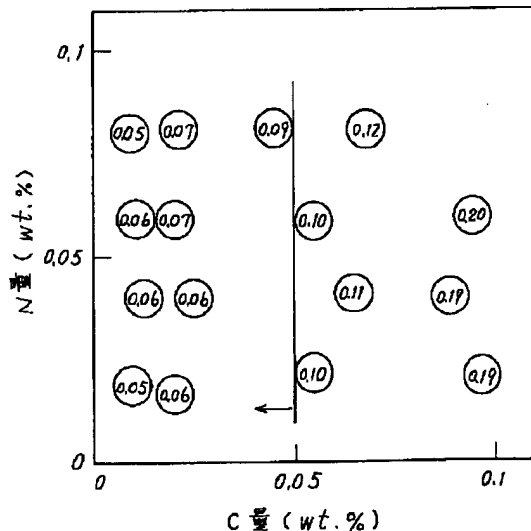
【図1】180℃人工海水中での腐食におよぼすC、Nの影響を示す。

【図2】熱間での絞り値におよぼす添加元素量の影響を示す。

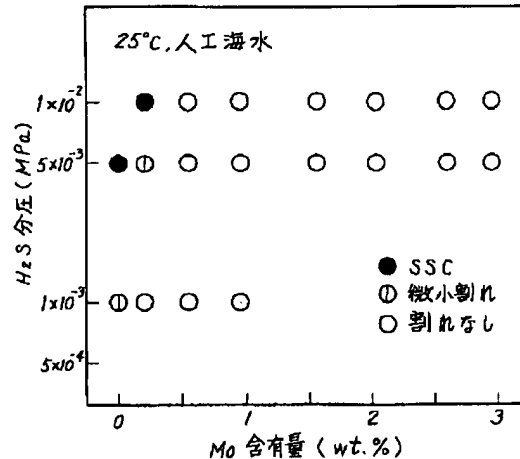
【図3】耐CO₂腐食性、熱間加工性におよぼすCu量の影響を示す。

30 【図4】H₂Sを含む環境中で割れ感受性におよぼすMo量の影響を示す。

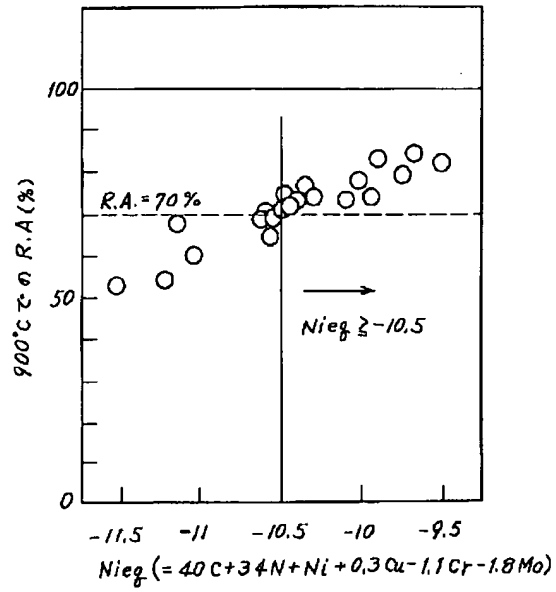
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

